

(54) PRODUCTION OF ACTIVE CARBON

(11) 2-175608 (A) (43) 6.7.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-329788 (22) 27.12.1988
 (71) CATALER KOGYO K.K.(1) (72) ETSUO SUGIYAMA(3)
 (51) Int. Cl⁵. C01B31/12, B01J20/20

PURPOSE: To obtain an active carbon having good absorbing characteristics after endurance in good yield by molding, carbonizing and activating a mixture of active carbon raw material, graphite and binder.

CONSTITUTION: 1 pts.wt. active carbon raw material (e.g. coal) is blended with 0.001-0.3 pts.wt. graphite and binder and the blend is in a desired form and then carbonized and activated.

(54) PRODUCTION OF CLAY MINERAL HAVING CHAIN STRUCTURE

(11) 2-175609 (A) (43) 6.7.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-330810 (22) 27.12.1988
 (71) TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC (72) TADASHI MIZUTANI(3)
 (51) Int. Cl⁵. C01B33/26

PURPOSE: To efficiently obtain a clay mineral having a chain structure by suspending a silicic acid metal salt in a suspension obtained by suspending a clay mineral having a chain structure in an aqueous solution having a specific pH.

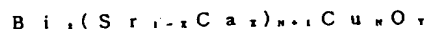
CONSTITUTION: Silicic acid obtained by neutralizing an aqueous solution of sodium silicate with a mineral acid is blended with a water soluble metal salt such as MgCl in an acidic pH area and an alkali is added thereto to give silicic acid metal salt gel. Then the above-mentioned silicic acid metal salt gel is suspended in a suspension obtained by suspending a clay mineral having chain structure of 1-50 pts.wt. based on 100 pts.wt. (based on dried weight) of the above-mentioned gel in an aqueous solution having pH3-11 and the suspension is subjected to hydrothermal treatment at 100-350°C for 1-350°C.

(54) PRODUCTION OF OXIDE SUPERCONDUCTING THIN FILM

(11) 2-175613 (A) (43) 6.7.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-327955 (22) 27.12.1988
 (71) SUMITOMO CEMENT CO LTD(1) (72) HIDEOMI KOINUMA(1)
 (51) Int. Cl⁵. C01G29/00, C01G21/00, C23C14/08, C23C16/30, C30B23/00, C30B29/22, H01B12/06, H01B13/00, H01L39/24

PURPOSE: To improve the superconducting characteristics, stability, reliability, etc., of a Bi-Sr-Ca-Cu-O oxide superconducting thin film by adding one or more kinds of hetero elements in gaseous phase to a formed laminate thin film during the heat-treatment after the formation of said superconducting thin film.

CONSTITUTION: An oxide superconducting thin film having an average composition expressed by formula $(0 < X < 0.6; N = 2-4)$ is deposited in laminated state on a substrate by sputtering, vacuum evaporation, etc. The formed laminate thin film is preferably an oxide laminate thin film having a concentration distribution of (Bi, Sr) and (Ca, Cu) in the direction perpendicular to the surface of the substrate and having a lamination period of several tens to several hundreds Å. One or more kinds of hetero elements (e.g. Pb) are added in gaseous phase to the thin film during the heat-treatment of the film to diffuse the hetero elements into the laminate thin film taking advantage of the vapor pressure of the hetero elements. An oxide superconducting thin film having improved superconducting characteristics, etc., can be produced by this process.



⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報(A) 平2-175609

⑬ Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成2年(1990)7月6日
C 01 B 33/26 6750-4G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 鎖状構造粘土鉱物の製造方法

⑯ 特 願 昭63-330810

⑰ 出 願 昭63(1988)12月27日

⑱ 発 明 者 水 谷 義 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会
社豊田中央研究所内
⑱ 発 明 者 福 嶋 喜 章 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会
社豊田中央研究所内
⑱ 発 明 者 土 井 晴 夫 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会
社豊田中央研究所内
⑱ 発 明 者 上 垣 外 修 己 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会
社豊田中央研究所内
⑲ 出 願 人 株式会社豊田中央研究 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1
所
⑳ 代 理 人 弁理士 高 橋 克 彦 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

鎖状構造粘土鉱物の製造方法

2. 特許請求の範囲

珪酸金属塩ゲルを、予め鎖状構造粘土鉱物が懸濁してなり、室温でのpHが3～11の水溶液に懸濁させると共に350℃以下で加熱することを特徴とする鎖状構造粘土鉱物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、セピオライト、アタパルジャイト等の鎖状構造粘土鉱物を簡便に製造する方法に関するものである。

〔従来の技術〕

セピオライト、アタパルジャイト等の鎖状構造粘土鉱物は、化学反応の触媒、クロマトグラフィーなどの吸着剤、各種混合物の分離膜、およびレ

オロジーコントロール剤等として使用されている。

例えば、セピオライトは、 $(Mg_{1-x-y-z}R_x^{2+}X_z)(Si_{1-x-y-z}R_x^{2+})O_2(OH)_z(OH)_z$ 、 $Q^{2+}_{(1-x-y-z)/2} \cdot (H_2O)_z$ の一般式(式中、RはAl、Feの少なくとも1種、QはCa、Xは格子欠陥、x、y、zはそれぞれ四面体イオンの置換、八面体イオンの置換、八面体イオンの欠陥を表す。)で表される繊維状鉱物であり、繊維方向に3.7Å×9.3Åの大きさのトンネルを有している。このトンネル内にはMg²⁺に配位した結合水、吸着水、交換性陽イオン等が存在している。セピオライトは、このような構造を有しているため、吸着剤や地熱開発用泥水等として使用されている。

この鎖状構造粘土鉱物は、合成が難しく、一般に天然のものが使用されている。合成方法としては、B. Siffert, R. Weyらによる報告がある(Comptes rendes vol.254, p.p.1460-1464, 1962年)。彼らの報告によると、珪酸と塩化マグネシウムとに水酸化ナトリウムを加えて室温で3週間

放置するとセピオライトを合成できるとしている。しかしながら、珪酸と塩化マグネシウムと水酸化ナトリウムの反応生成物は、大部分が非晶質であり、セピオライトが生成したとしてもごく微量である。

また、N. I. Nesterchuk, T. A. Makarova らも、塩化マグネシウムとメタ珪酸ナトリウムとから得られる珪酸マグネシウムを250℃で3～5時間オートクレーブ中で反応させてセピオライトを合成する方法について報告している (Zap. Vses. Mineral Obshchest 1973年, 102(2), 232～4)。しかしながら、この方法でもその生成物の粉末X線回折により明らかなように結晶性の悪いものしか得られず、効率よくセピオライトを得るのは困難である。

〔第1発明の説明〕

本第1発明(請求項(1)に記載の発明)は、上記従来技術の問題点に鑑みなされたもので、セピオライト等の鎖状構造粘土鉱物を簡便に製造することができる方法を提供しようとするものである。

本第1発明の鎖状構造粘土の製造方法は、珪酸金属塩ゲルを、予め鎖状構造粘土鉱物が懸濁しており、室温でのpHが3～11の水溶液に懸濁させると共に350℃以下で加熱することを特徴とするものである。

本第1発明によれば、鎖状構造粘土鉱物を安定して簡便に製造することができる。従って、工業的なスケールでの鎖状構造粘土鉱物の合成が可能である。また、本発明を天然の鎖状構造粘土の改質に用いることもできる。

〔第1発明のその他の発明の説明〕

以下、本第1発明をより具体的に示したその他の発明を説明する。

本発明の鎖状構造粘土鉱物の製造方法は、鎖状構造粘土鉱物の水熱処理(水溶液中で加熱して該粘土鉱物を合成する処理)条件下における安定性を十分に検討し、そのような条件のもとで珪酸金属塩ゲルをエピタキシャルに結晶成長させようとするものである。

例えば、天然のセピオライトは、通常よく用い

- 3 -

られる水熱処理の条件では必ずしも安定ではなく、例えば鉱化剤として用いられるフッ化ナトリウムや緩衝剤として用いられるリン酸イオン、あるいはホウ酸イオンの存在下では分解が促進されるという性質がある。しかし、純粋に塩化マグネシウムあるいは塩化ポリアルミニウムを溶解させた水溶液などの中では比較的安定でありそのような水溶液中では珪酸金属塩ゲルは天然セピオライトの上に結晶成長すると考えられる。また、珪酸金属塩ゲルとして珪酸マグネシウムを用い、該珪酸マグネシウムゲルの組成Si/Mg比を1.5～3.0に調整し、これを200℃に水熱処理すると、ゲルが繊維状に結晶成長することからこの水熱処理の条件はセピオライトが結晶成長しやすい条件になっている。従って、このような条件下で反応懸濁液中に核として天然セピオライトが存在すると効率よくセピオライトが成長すると考えられる。

このように、本発明は、鎖状構造粘土が安定に存在する条件のもとで珪酸金属塩ゲルを、予め存在させた鎖状構造粘土鉱物を結晶成長の核として

- 4 -

水熱処理することにより鎖状構造粘土鉱物を効率よく製造するものである。この鎖状構造粘土鉱物が安定に存在する水熱処理条件は、処理溶液のpHが室温(25℃)において3～11、温度が350℃以下という範囲である。

ここで、鎖状構造粘土鉱物とは、酸素を配位子とする金属イオン八面体のリボンの表裏を珪酸四面体でサンドイッチした2:1型珪酸塩で、珪酸四面体が金属イオン八面体のリボンの端で反転構造をとるために四角形のトンネルが鎖状の軸方向に走っているものである。天然に産するものとしては、セピオライト、アタパルジャイト等が例示される。

本発明において、珪酸金属塩ゲルは、鎖状構造粘土鉱物合成の前駆体となるものであり、珪酸マグネシウムゲル、珪酸アルミニウムゲル等が挙げられ、それらのうちの少なくとも1種を用いる。その中でも一般式 $SiM_2O_5 \cdot yH_2O$ (式中、Mは六配位をとる金属元素、例えば、Mg、Al、Fe、Co、Zn等のうちの少なくとも

- 5 -

- 6 -

も1種、 n はMイオンの価数、 $x=0.1\sim 1.0$ 、 y は水和水の数)で表されるものを用いるのが望ましい。このゲルは、溶液のpHを一定に保つ緩衝作用を有しており、pHを安定化することにより、水熱処理時の固相/液相のSiと金属イオンの比をバランスさせることができる。

鎖状構造粘土鉱物のSiと金属塩との割合(Si/金属塩)は、同型置換の割合によっても異なるが、ほぼ1.5であるので、珪酸金属塩ゲル中のSiと金属塩との割合(Si/金属塩)もこの値に近いことがよく、1.0~3.0の範囲が望ましい。

珪酸金属塩ゲルの合成法としては、例えば、珪酸ナトリウムの水溶液を鉱酸で中和することによって得られる珪酸と、塩化マグネシウム等の水溶性金属塩とを酸性のpH領域で混合して均一な水溶液とし、この水溶液にアルカリを添加する方法がある。ここで、珪酸ナトリウム水溶液の中和に用いる鉱酸としては、塩酸、硫酸、硝酸等が挙げられる。また、珪酸と水溶性金属塩とを混合する時のpHは7以下、特に3以下の酸性領域が望ま

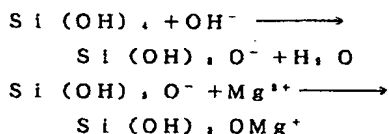
しい。この混合水溶液にアルカリを添加する場合、混合水溶液をアルカリ水溶液により滴定するようにして添加するのがよい。なお、アルカリ添加終了時のpHは、ゲルを好収率で得るためには8.0以上、更に望ましくは8.2~9.0の範囲内がよい。例えば、0.6重量%のSiO₂と0.3Mの塩化マグネシウムとを反応させて珪酸マグネシウムゲルを合成する場合、アルカリ添加終了時のpHが8未満では、生成物ゲルの組成はSi/Mg>1.0(重量比)でほとんどシリカゲルであるのに対して、pHが9付近では、Si/Mg=3/2の珪酸マグネシウムゲルとなった。また、生成物ゲルの赤外線吸収スペクトルのSi-O伸縮振動のピークは、pHが9.5を越える領域では1200cm⁻¹の吸収がほとんど消失し、シリケートの骨格が鎖状構造から板状構造へと移行することが示唆されている。従って、鎖状構造の粘土を合成するための前駆体ゲルとしては、pHが9.5以下で合成することが望ましい。

また添加するアルカリとしては、水酸化ナトリ

- 7 -

ウム、アンモニア等が挙げられる。形成する珪酸塩ゲルのSiと金属塩との割合は、添加するアルカリの量で調整することができる。滴定により添加する場合のアルカリ水溶液の濃度としては、0.01~5N、更に好ましくは0.05~5Nとするのがよい。

上記の珪酸と水溶性金属塩とから珪酸塩ゲルが生成する反応は、例えば水溶性金属塩の金属がマグネシウム(Mg)の場合、滴定曲線の解析から、次式のようにOH⁻イオンが珪酸と反応して珪酸アニオンを生じ、これがMg²⁺と反応してゲル化が進行すると考えられる。



(式中、珪酸をSi(OH)₄と表したが、実際にはSi(OH)₄が重縮合したオリゴマーを含んでいることが多い。)

このようにして合成したゲルは、ろ過で集め、

- 8 -

十分に水で洗浄して副生するナトリウム塩を除いてから本発明の水熱処理に用いるのがよい。塩化ナトリウム、硫酸ナトリウムなどのナトリウム塩は鎖状構造粘土鉱物の分解を促進するので、できる限り除いておくのが望ましい。また、合成した珪酸金属塩ゲルは乾燥せずにそのまま水熱処理用の水溶液に懸濁して、水熱処理を行ってもよい。

なお、珪酸ナトリウムと水溶性金属塩とを水中で直接反応させることにより珪酸塩ゲルを合成することもできるが、前記の方法の方が、より均一な構造のゲルを得ることができる。

本発明において、上記珪酸金属塩ゲルを、pHを調整し、予め鎖状構造粘土鉱物を存在させた水溶液に懸濁させると共に加熱すること(水熱処理)により鎖状構造粘土鉱物の製造を行う。

珪酸金属塩ゲルを懸濁させるのは、水溶液とする。ここで、水溶液を用いるのは、特に高温において珪酸と金属イオンとを溶解させやすく、粘土鉱物の結晶化を促進させやすいためである。

水熱処理を行う前に、上記ゲルと予め存在させ

- 9 -

- 10 -

ておいた鎖状構造粘土鉱物とを十分に混合してできる限り均一な懸濁液とし、また水熱処理中は懸濁液を連続的に攪拌することが望ましい。

結晶成長の核として加える鎖状構造粘土鉱物の割合は、珪酸金属塩ゲルの乾燥重量100重量部に対して1〜50重量部とするのが好ましい。水熱処理の反応は、ゲルと鎖状構造粘土鉱物の2つの固体の不均一反応であるので、この反応の間、連続して攪拌等を行い、固体同士がよく接触するようにするのがよい。結晶核として加える鎖状構造粘土鉱物の割合が1重量部未満では、固体同士の接触が十分に起こらないので好ましくない。また50重量部を越える場合には、核として加えた鎖状構造粘土鉱物当たりの収率が低下するために望ましくない。

また、添加する鎖状構造粘土鉱物は、製造しようとする鎖状構造粘土鉱物と同種なものとするのがよい。

また、上記水溶液中には、鎖状構造粘土鉱物の分解を促進するような添加物を含まないのがよい。

例えば、鎖状構造粘土鉱物の分解を促進するような添加物としては、セチルトリメチルアンモニウムブロミド、1, 8-ジアミノオクタン等が挙げられる。

上記水溶液のpHは、室温(25℃)で測定した値で3〜11の範囲内とする。pHが3未満では、鎖状構造粘土鉱物中のマグネシウムイオン、アルミニウムイオン等の金属イオンが溶出してシリカゲルとなってしまう、pHが11を越えると鎖状構造粘土鉱物の分解が速くなってしまう。このpHの調整は、珪酸金属塩ゲルのもっているpH緩衝作用を利用するのがよい。ホウ酸イオン、リン酸イオン等の通常のpH緩衝剤は鎖状構造粘土鉱物の分解を促進するので望ましくない。

また、前記の珪酸金属塩ゲルを懸濁した水溶液を加熱する(水熱処理)方法としては、液相の存在下で加熱する方法がある。この加熱条件としては、350℃以下とする。350℃を越えると、鎖状構造粘土鉱物の分解が著しい。例えば、セピオライトは200℃においても長時間(50時間

- 11 -

以上)の水熱処理ではスメクタイトに一部変化するので、水熱処理は350℃以下、好ましくは200℃以下の温度で行う。しかしながら、100℃未満の温度では珪酸金属塩ゲルの結晶化速度が遅く、好ましくないため、100〜200℃の範囲が最も望ましい。

また、水熱処理の時間としては、1〜100時間が望ましい。

実施例3に示すように、水熱処理の際に水溶性マグネシウム塩を加えると、結晶成長が促進され、150℃においても鎖状構造粘土鉱物を合成することができる。従って、水熱処理の水溶液中に該水溶性マグネシウム塩を添加してもよい。該水溶性マグネシウム塩としては、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硝酸マグネシウム等が挙げられ、これらのうちの少なくとも1種を用いる。

なお、本発明によれば、鎖状構造粘土鉱物の純度、イオン交換容量、結晶サイズなどの制御も可能である。

このように、本発明によって鎖状構造粘土鉱物

- 12 -

を効率よく製造することが可能となり、天然の鎖状構造粘土鉱物の改質や新規触媒の開発に本発明が役立つと考えられる。例えば、トルコ産のセピオライトのあるものは濃い茶色に着色してその用途が制限されるが、このような茶色のセピオライトを核として本発明の水熱処理を行うことにより白に近いセピオライトを合成することが可能である。

〔実施例〕

以下、本発明の実施例を説明する。

実施例1

オルト珪酸ナトリウム(ナカライテスク社製) 15.12gを蒸留水840mlに溶解し、ここへ4N塩酸を滴下してpH3.0に調整する。塩化マグネシウム・六水塩48.9gを加えて溶解させ、この均一溶液に1N水酸化ナトリウム41mlを3時間かけて攪拌しながら滴下した。滴下後、一晚ゲルを熟成させた後、吸引ろ過し、ゲルを水で5回洗浄した。このようにした得たゲル(乾燥重量で250mg)をトルコエスキシェヒル産セピオラ

- 13 -

- 14 -

イト 7.3 mg と混合し、蒸留水 6.0 ml に懸濁させ、テフロン内張りのステンレス製耐圧容器に入れ、直径 1 cm のアルミナ球 2 個を入れて 20 rpm の速度で容器を揺動させながら 200℃ で 14 時間加熱した。室温まで冷却の後、吸引ろ過により生成物を集めた。生成物は蒸留水で 3 回洗浄後、60℃ で一晩真空乾燥した。生成物の粉末 X 線回折チャートを第 1 図に示す。X 線回折の $d = 12.1$ Å の (110) ピークにより、珪素を内部標準として生成物中のセピオライトの量を定量したところ 1.60 mg のセピオライトを含んでいることがわかり、セピオライトが結晶成長していることが示された。また、示差熱分析の 250~350℃ の結合水の吸熱ピークの吸熱量からもセピオライトが結晶成長していることが確認された。

実施例 2

水熱処理の加熱時間を 40 時間とした以外は、実施例 1 と同様にしてセピオライトを製造した。この生成物の粉末 X 線回折チャートを第 2 図に示す。第 2 図より明らかなように、生成物は結晶成

長したセピオライトであることがわかる。

実施例 3

実施例 1 と同様に調製した珪酸マグネシウムゲル（乾燥重量で 0.326 g）と、トルコ産セピオライト 7.6 mg と、硫酸マグネシウム・七水和塩 2.0.2 g とをイオン交換水 6.0 ml に超音波照射して懸濁させ、容量 100 ml のテフロン内張りのステンレス製耐圧容器に入れて、直径 1 cm のアルミナ球 3 個を入れ、150℃ で 9.5 時間、20 rpm の速度で容器を揺動させ攪拌した。室温まで冷却後、生成物を水洗し、60℃ で一晩真空乾燥させた。Si を内部標準としてセピオライトの量を X 線回折で定量したところ 1.27 mg のセピオライトを含むことがわかり、セピオライトが合成されたことが確認された。

比較例 1

実施例 1 と同様に調製した珪酸マグネシウムゲル（乾燥重量で 0.280 g）を天然セピオライトと混合せずに、6.0 ml のイオン交換水に懸濁させ、容量 100 ml のテフロン内張りステンレス製耐圧

- 15 -

容器に入れて、直径 1 cm のアルミナ球と共に 200℃ で 50 時間揺動させ、水熱処理を行った。生成物は透過電子顕微鏡観察では繊維状であるが、X 線回折ではセピオライトのピークが極めて小さく、セピオライトの生成の収率が低いことがわかった。

比較例 2

実施例 1 と同様に調製した珪酸マグネシウムゲル（乾燥重量で 0.250 g）をトルコ産セピオライト 7.3 mg と混合し、蒸留水に懸濁させた。これを水熱処理することなく吸引ろ過で集め、60℃ で一晩乾燥した。得られた X 線回折のチャートを第 3 図に示す。第 3 図よりわかるようにセピオライトの回折ピークは強度が小さく、Si を内部標準とした定量においてもセピオライトの量は増加していないことがわかった。

比較例 3

実施例 1 と同様に調製した珪酸マグネシウムゲル（乾燥重量で 0.27 g）をトルコ産セピオライト 8.0 mg と混合し、懸濁液を 400℃、20 時間

- 16 -

水熱処理を行った。生成物は、粉末 X 線回折より、スメクタイトであることがわかった。

比較例 4

実施例 1 と同様に調製した珪酸マグネシウムゲル（乾燥重量で 0.25 g）をトルコ産セピオライト 7.2 mg と混合し、イオン交換水 6.0 ml に懸濁させた。ここへ、セチルトリメチルアンモニウムブロミド 0.55 g を加え、200℃ で 14 時間反応させた。生成物は赤外線吸収スペクトルで 2950 cm^{-1} に C-H 伸縮伸動が現れ、X 線回折はスメクタイトのパターンを示し、スメクタイト・セチルトリメチルアンモニウムイオンの層間化合物であると考えられる。

比較例 5

実施例 1 と同様に調製した珪酸マグネシウムゲル（乾燥重量で 0.25 g）をトルコ産セピオライト 7.2 mg と混合し、イオン交換水 6.0 ml に懸濁させた。ここへ、ドデシル硫酸ナトリウム 0.87 g を加え、200℃ で 14 時間攪拌した。生成物の赤外線吸収スペクトルは、1100 cm^{-1} に吸収を

- 17 -

- 18 -

示し、シリカゲルが主成分であることを示した。
セピオライトのマグネシウムイオンが酸によって
溶出したものと考えられる。

なお、上記実施例、比較例におけるセピオライ
トの収率（核として加えたセピオライトの量に対
する収率）を表に示す。

表

	実 施 例			比 較 例				
	1	2	3	1	2	3	4	5
収率 (%)	75	81	81	*	0	0	0	0

* 出発原料として用いたゲルの乾燥重量に対して
2 %以下

4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1における生成物の粉末X線回
折チャート、第2図は実施例2における生成物の
粉末X線回折チャート、第3図は比較例2におけ
る生成物の粉末X線回折チャートである。

- 1 8 -

